

(19) 【発行国】 日本国特許庁 ( J P )

(12) 【公報種別】 公開特許公報 ( A )

(11) 【公開番号】 特開平 8 - 2 5 9 8 9 5

(43) 【公開日】 平成 8 年 ( 1 9 9 6 ) 1 0 月 8 日

(54) 【発明の名称】 熱硬化性組成物、その製造方法およびカラーフィルタ

(51) 【国際特許分類第 6 版】

C09D183/08 PMV

G02B 1/10

5/20 101

H01L 23/29

23/31

H05K 3/46

【 F I 】

C09D183/08 PMV

G02B 5/20 101

H05K 3/46 T 6921-4E

G02B 1/10 Z

H01L 23/30 R

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 1 4

【出願形態】 O L

【全頁数】 6

(21) 【出願番号】 特願平 7 - 6 9 9 5 6

(22) 【出願日】 平成 7 年 ( 1 9 9 5 ) 3 月 2 8 日

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A) ] Japan Unexamined Patent Publication Hei 8 - 259895

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1996 (1996) October 8 day

(54) [Title of Invention] THERMOSETTING COMPOSITION THAT MANUFACTURING METHOD AND COLOR FILTER

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

C09D183/08 PMV

G02B 1/10

5/20 101

H01L 23/29

23/ 31

H05K 3/46

[FI]

C09D183/08 PMV

G02B 5/20 101

H05K 3/46 T 692 1- 4E

G02B 1/10 Z

H01L 23/30 R

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 14

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 6

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 7 - 69 956

(22) [Application Date] 1995 (1995) March 28 day

(71) 【出願人】

【識別番号】 000003159

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 【発明者】

【氏名】 谷口 雅治

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 【発明者】

【氏名】 山崎 有香

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 【発明者】

【氏名】 後藤 哲哉

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社

(57) 【要約】

【構成】 下記のA、B、C成分を含有する熱硬化性組成物である。

A : オルガノシルセスキオキサンオリゴマー

B : 多価カルボン酸

C : 分子内に少なくとも1個以上の1級アミノ基あるいは2級アミノ基を有するケイ素化合物

【効果】 本発明の熱硬化性組成物は、塗布性、保存安定性に優れており、塗布後の被膜は耐熱性、透明性を兼ね備え、接着性、靱性に優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも下記のA、B、C成分を含有することを特徴とする熱硬化性組成物。

A : オルガノシルセスキオキサンオリゴマー

B : 多価カルボン酸

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 00000 31 59

[Name] TORAY INDUSTRIES INC. (DB 69-053-5422)

[Address] Tokyo Chuo-ku Nihonbashi Muro-machi 2-2-1

(72) [Inventor]

[Name] Taniguchi Masaharu

[Address] Inside of Shiga Prefecture Otsu City Sonoyama 1-1-1 Toray Industries Inc. Shiga Works (DB 70-452-5856)

(72) [Inventor]

[Name] Yamaho Yuka

[Address] Inside of Shiga Prefecture Otsu City Sonoyama 1-1-1 Toray Industries Inc. Shiga Works (DB 70-452-5856)

(72) [Inventor]

[Name] Goto Tetsuya

(57) [Abstract]

[Constitution] Below-mentioned A, B, it is a thermosetting composition which contains ingredient C.

A: Organosilsesquioxane oligomer

B: Polybasic carboxylic acid

C: It possesses primary amino group or secondary amino group of at least one in intramolecular thesilicon compound

[Effect(s)] Thermosetting composition of this invention, is superior in painting property and storage stability, thecoating after applying holds heat resistance and transparency, is superior in the adhesiveness and toughness.

[Claim(s)]

[Claim 1] At least below-mentioned A, B, thermosetting composition which designates thatthe ingredient C is contained as feature.

A: Organosilsesquioxane oligomer

B: Polybasic carboxylic acid

C : 分子内に少なくとも１個以上の１級アミノ基または２級アミノ基を有するケイ素化合物

【請求項２】 A成分のオルガノシルセスキオキサンオリゴマーが下記一般式（１）で表わされる化合物の加水分解・縮合物または縮合物であることを特徴とする請求項１記載の熱硬化性組成物。



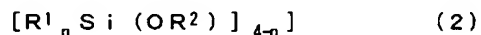
（ただし、R、R'は同一もしくは異なってもよく、それぞれ水素、アルキル基、アリール基、アリル基またはフルオロアルキル基である。）

【請求項３】 A成分のオルガノシルセスキオキサンオリゴマーがメチルトリアルコキシシランおよびフェニルトリアルコキシシランの加水分解・縮合物または縮合物であることを特徴とする請求項１記載の熱硬化性組成物。

【請求項４】 A成分のオルガノシルセスキオキサンオリゴマーが多価カルボン酸を触媒としてオルガノトリアルコキシシランを加水分解・縮合せしめて得られるオルガノシルセスキオキサンオリゴマーであることを特徴とする請求項１記載の熱硬化性組成物。

【請求項５】 B成分の多価カルボン酸が芳香族テトラカルボン酸、芳香族トリカルボン酸、脂肪族テトラカルボン酸、マレイン酸およびフマル酸からなる群から選ばれた化合物であることを特徴とする請求項１記載の熱硬化性組成物。

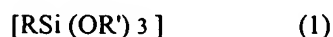
【請求項６】 C成分の分子内に少なくとも１個以上の１級アミノ基あるいは２級アミノ基を有するケイ素化合物が、下記一般式（２）で表わされるアミノアルキルアルコキシシラン、アミノアリールアルコキシシラン、これらの加水分解物、または加水分解縮合物であることを特徴とする請求項１記載の熱硬化性組成物。



（ただし、R<sup>1</sup>は有機基を示し、それぞれ同一でも異なってもよく、少なくとも一つの有機基はアミノアルキル基、N-アルキル-アミノアルキル基、アミノアリール基またはN-アルキル-アミノアリール基であり、その他はアルキル基、アリール基、アリル基、フルオロアルキル基から選ばれる有機基である。R<sup>2</sup>は同一でも異なってもよく、それぞれ水素、アルキル基、アリール基、アリル基、フルオロアルキル基から選ばれる基である。またnは１～３の整数である）。

C: It possesses primary amino group or secondary amino group of at least one in intramolecular thesilicon compound

[Claim 2] Organosilsesquioxane oligomer of ingredient A being below-mentioned General Formula (1), thermosetting composition which is stated in Claim 1 which designates that it is a hydrolysis \* condensate or a condensate of compound which is displayed as feature.



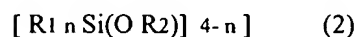
(However, R and R' identical or different are good, respectively hydrogen, it is a alkyl group, a aryl group, a allyl group or a fluoroalkyl group.)

[Claim 3] Thermosetting composition which is stated in Claim 1 which designates that organosilsesquioxane oligomer of ingredient A is hydrolysis \* condensate or condensate of methyl trialkoxysilane and phenyl trialkoxysilane as feature.

[Claim 4] Organosilsesquioxane oligomer of ingredient A hydrolysis \* condensing organo trialkoxysilane with polybasic carboxylic acid as catalyst, thermosetting composition which it states in Claim 1 which designates that it is a organosilsesquioxane oligomer which is acquired as feature.

[Claim 5] Thermosetting composition which is stated in Claim 1 which designates that it is a compound which is chosen from group where polybasic carboxylic acid of ingredient B consists of aromatic tetracarboxylic acid, aromatic tricarboxylic acid, aliphatic tetracarboxylic acid, maleic acid and fumaric acid as feature.

[Claim 6] Silicon compound which possesses primary amino group or secondary amino group of at least one in the intramolecular of ingredient C, thermosetting composition which is stated in Claim 1 which designates that it is a amino alkyl alkoxysilane, a amino aryl alkoxysilane, these hydrolyzate, or a hydrolyzate/condensate which are displayed with below-mentioned General Formula (2) as feature.



(However, R<sup>1</sup> shows organic group, respective identical or different, organic group of the at least one amino alkyl group and N-alkyl-amino alkyl group, is amino aryl group or N-alkyl-amino aryl group, other things are organic group which is chosen from alkyl group, the aryl group, allyl group and fluoroalkyl group. R<sup>2</sup> identical or different and respective hydrogen, is group which is chosen from alkyl group, aryl group, allyl group and fluoroalkyl group. In addition n is integer of 1 to 3.)

【請求項 7】 熱硬化性組成物が分子中に少なくとも 1 個の水酸基および少なくとも 1 個のエーテル結合を有する沸点 100～300℃の液体を溶剤成分として含むことを特徴とする請求項 1 記載の熱硬化性組成物。

【請求項 8】 請求項 1 記載の熱硬化性組成物からなるカラーフィルタ保護膜用熱硬化性組成物

【請求項 9】 請求項 1 記載の熱硬化性組成物からなる半導体固体素子の絶縁膜、パッシベーション膜またはバッファ膜用熱硬化性組成物。

【請求項 10】 請求項 1 記載の熱硬化性組成物からなる半導体集積回路または多層プリント配線板の層間絶縁膜用熱硬化性組成物。

【請求項 11】 請求項 1 記載の熱硬化性組成物からなる光導波路形成用熱硬化性組成物。

【請求項 12】 少なくとも、オルガノトリアルコキシシランを有機溶剤中で多価カルボン酸および／または多価カルボン酸無水物の存在下に加水分解または加水分解・縮合させた後、アミノアルキルアルコキシシランおよび／またはアミノアリーラアルコキシシランを添加・反応せしめることを特徴とする請求項 1 記載の熱硬化性組成物の製造方法。

【請求項 13】 有機溶剤中で、少なくともオルガノトリアルコキシシラン、多価カルボン酸および／または多価カルボン酸無水物、および分子内に 1 個以上の第 1 級アミノ基および／または第 2 級アミノ基と 1 個以上のアルコキシ基を有するケイ素化合物を加水分解・縮合させることを特徴とする請求項 1 記載の熱硬化性組成物の製造方法。

【請求項 14】 透明基板上に少なくとも着色層および保護膜をこの順に設けたカラーフィルタにおいて、該保護膜が請求項 8 記載のカラーフィルタ保護膜用熱硬化性組成物を硬化してなることを特徴とするカラーフィルタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は半導体用バッファコート

[Claim 7] Thermosetting composition which is stated in Claim 1 which designates that thermosetting composition includes hydroxy group of at least one and liquid of boiling point 100 to 300 °C which possesses ether bond of at least one in molecule as solvent component as feature.

[Claim 8] Consists of thermosetting composition which is stated in Claim 1 thermosetting composition for the color filter protective film which

[Claim 9] Insulating film of semiconductor solid element which consists of thermosetting composition which is stated in the Claim 1, passivation film or buffer membrane thermosetting composition .

[Claim 10] Thermosetting composition for interlayer insulating film of semiconductor integrated circuit or multilayer printed circuit board which consists of the thermosetting composition which is stated in Claim 1.

[Claim 11] Optical waveguide forming thermosetting composition which consists of thermosetting composition which is stated in Claim 1.

[Claim 12] At least, organo trialkoxysilane in organic solvent under existing of polybasic carboxylic acid and/or polybasic carboxylic acid anhydride after hydrolysis or hydrolysis \* condensing, amino alkyl alkoxysilane and/or amino aryl alkoxysilane addition \* the manufacturing method of thermosetting composition which is stated in Claim 1 which designates that it reacts as feature.

[Claim 13] In organic solvent, at least in organo trialkoxysilane, polybasic carboxylic acid and/or polybasic carboxylic acid anhydride, and intramolecular the manufacturing method of thermosetting composition which is stated in Claim 1 which designates that the primary amino group and/or secondary amino group of one or more and silicon compound which possesses alkoxy group of the one or more hydrolysis \* it condenses as feature.

[Claim 14] Hardening thermosetting composition for color filter protective film, which said protective film states in Claim 8 in color filter which on transparent substrate at least provides colored layer and the protective film in this order, color filter which designates that it becomes as feature.

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] This invention buffer coating f

、層間絶縁膜、パッシベーション膜等の電子材料用途に適した熱硬化性組成物に関するものであるが、特に液晶素子における透明基板やカラーフィルターなどの保護膜を形成するのに好適な熱硬化性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、液晶素子に色分解用カラーフィルターを組み合わせたカラー液晶表示素子が、多々提案されている。一般的なカラーフィルターの構成としてはガラス等の透明基板上に画素を形成させた上に、保護膜層を設け、次いでITO透明電極を配するものであるが、この保護膜層には下層を構成する画素、ガラスさらにはブラックマトリックス成分として使用されるクロム等との接着性、上層を構成するITOとの接着性、液晶セルを構成するためのエポキシ封止剤との接着性、画素不純物成分との遮断性、平滑性、耐光性、耐湿熱性、耐溶剤性、耐薬品性、強靱性および透明性、液晶セルを構成する際の後工程に要求される熱処理への耐熱性等の幅広い特性が要求される。ガラス基板への保護膜としても同様の特性が要求され、このような保護膜を形成せしめる熱硬化性組成物として、特に耐熱性の見地からシロキサンポリマ前駆体やシリコンポリイミド前駆体等の提案が行なわれている。シロキサンポリマ前駆体のひとつであるポリアルキルシルセスキオキサン前駆体としては、例えば特開昭63-241076号、特開平3-126612号、特開平3-188179号公報等に示されるごとく広く知られており、また特開昭61-103927号公報および特開昭63-291922号公報にはシリコンポリイミド前駆体の製造方法が開示されている。さらに特開昭63-291924号公報には特にカラーフィルターの保護膜形成を主たる目的としたシロキサンポリマ前駆体とシリコンポリイミド前駆体からなる硬化性組成物の提案が行なわれている。特開昭63-291924号公報において提案される硬化性組成物は総合的に優れたカラーフィルター保護膜を与えるものであるが、塗液組成物としての塗布性や上下層構成成分との接着性、カラーフィルター保護膜形成用塗液組成物としての保存性などに問題点が残し、その改良が望まれていた。

【0003】

or semiconductor, is something regarding thermosetting composition which is suited for interlayer insulating film and passivation film or other electronic material application, but it is something regarding preferred thermosetting composition in order to form transparent substrate and color filter or other protective film in the especially liquid crystal element.

[0002]

[Prior Art] Recently, color liquid crystal display element which combines color filter for color separation to the liquid crystal element is in large quantity proposed. After forming pixel on glass or other transparent substrate as constitution of general color filter to, protective film layer to provide, Next, it is something which allots ITO transparent electrode but, bottom layer is formed in this protective film layer pixel, glass furthermore when adhesiveness of chromium etc which is used as the black matrix component, adhesiveness of ITO which forms top layer, adhesiveness of the epoxy sealant because liquid crystal cell is formed, blocking behavior of pixel impurity component, forming the smoothness, light resistance, moist heat resistance, solvent resistance, chemical resistance, strength and the transparency and liquid crystal cell, heat resistance or other broad characteristic to heat treatment which is required to the postprocessing is required. Similar characteristic is required as protective film to glass substrate, siloxane polymer precursor and silicone polyimide precursor or other proposition are done from viewpoint of especially heat resistance as the thermosetting composition which forms this kind of protective film. As though it is shown in for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 63 - 241076 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 3 - 126612 number and the Japan Unexamined Patent Publication Hei 3 - 188179 disclosure etc, as poly alkyl silsesquioxane precursor which is one of siloxane polymer precursor, it is known widely in addition manufacturing method of silicone polyimide precursor is disclosed in Japan Unexamined Patent Publication Showa 61 - 103927 disclosure and the Japan Unexamined Patent Publication Showa 63 - 291922 disclosure. Furthermore proposition of curable composition which consists of siloxane polymer precursor and the silicone polyimide precursor which designate protective film formation of especially color filter as the main object is done in Japan Unexamined Patent Publication Showa 63 - 291924 disclosure. curable composition which is proposed in Japan Unexamined Patent Publication Showa 63 - 291924 disclosure is something which gives the color filter protective film which is superior comprehensively, but problem remained the storage property in adhesiveness of painting property and top and bottom layers ingredient as coating liquid composition and as the coating liquid composition for color filter protective film formation etc, improvement was desired.

[0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、液晶素子における透明基板やカラーフィルターなどの保護膜を形成するのに好適な熱硬化性組成物に関するものであり、特に塗布性が良好で接着性の改良された保護膜を与え、また保存安定性に優れた熱硬化性組成物を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、少なくとも下記のA、B、C成分を含有することを特徴とする熱硬化性組成物により達成される。

【0005】A：オルガノシルセスキオキサンオリゴマ

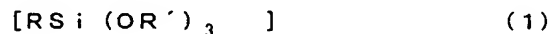
B：多価カルボン酸

C：分子内に少なくとも1個以上の1級アミノ基あるいは2級アミノ基を有するケイ素化合物

【0006】本発明者等は耐熱性と透明性を兼ね備えた被膜を与えるシロキサンポリマ前駆体、特にオルガノシルセスキオキサンオリゴマーに注目し、この被膜の問題点である靱性及び接着性を改良するために耐熱性有機構造を被膜中に導入することを意図して、鋭意検討した結果、上記の構成で容易にこれら問題点を回避できることを見出し本発明に到達したものである。

【0007】以下、本発明の構成を順に説明する。

【0008】本発明においてA成分として使用されるオルガノシルセスキオキサンオリゴマーは特に限定されるものではなく公知のオルガノシルセスキオキサンオリゴマーが広く使用できるが、下記一般式で示されるオルガノトリアルコキシランを



(ただし、R、R'は同一もしくは異なっていてもよく、それぞれ水素、アルキル基、アリール基、アリル基またはフルオロアルキル基である。)加水分解・縮合または縮合せしめて得られるオリゴマーが好ましく使用される。原料成分のオルガノトリアルコキシランの具体例としては、メチルトリメトキシラン、メチルトリエトキシラン、ビニルトリメトキシラン、ビニルトリエ

[Problems to be Solved by the Invention] As for objective of this invention, it is something regarding preferred thermosetting composition in order to form transparent substrate and color filter or other protective film in liquid crystal element, especially painting property is satisfactory and is something which offers thermosetting composition which gives protective film where adhesiveness is improved, in addition is superior in storage stability.

[0004]

[Means to Solve the Problems] Object of this invention is achieved at least below-mentioned A, B, by thermosetting composition which designates that ingredient C is contained as a feature.

[0005] A: Organosilsesquioxane oligomer

B: Polybasic carboxylic acid

C: It possesses primary amino group or secondary amino group of at least one in intramolecular the silicon compound

[0006] This inventor etc gives coating which holds heat resistance and transparency the siloxane polymer precursor, Especially, it is something where you observe to organosilsesquioxane oligomer, intending the fact that heat resistance organic construction is introduced in coating in order to improve the toughness and adhesiveness which are a problem of this coating, result of the diligent investigation, you look at that these problem can be evaded easily with above-mentioned constitution and starts coming out in this invention arrives.

[0007] Below, constitution of this invention is explained to order.

[0008] Regarding to this invention, as for organosilsesquioxane oligomer which is used as ingredient A is not something which especially is limited and you can use organosilsesquioxane oligomer of the public knowledge widely, but is shown with below mentioned General Formula the organotrialkoxysilane which



(However, R and R' identical or different are good, respectively hydrogen, it is a alkyl group, a aryl group, a allyl group or a fluoroalkyl group.) hydrolysis \* condensing or condensing, or oligomer which is acquired is desirably used. As embodiment of organotrialkoxysilane of starting material component, methyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, the vinyl trimethoxysilane, vinyl triethoxysilane, phenyl

トキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルメトキシシラン、トリフルオロエチルトリメトキシシラン、γ-メタアクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタアクリルオキシプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。またテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシランのようなテトラアルコキシシランあるいはジアルコキシシランを併用することも可能である。

【0009】ここで特にオルガノトリアルコキシシラン化合物の少なくとも一部として、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシランのようなフェニルトリアルコキシシランおよびメチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシランのようなメチルトリアルコキシシランを併用することが、接着性と保存安定性の良好な熱硬化性組成物溶液を得るために有用であり、かつ本組成物から得られる被膜の靱性を向上することができる。

【0010】本発明においてB成分として使用される多価カルボン酸としては公知の多価カルボン酸が広く使用できるが、具体的にはピロメリット酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、トリメリット酸、フマル酸、マレイン酸、もしくはこれらの混合物等を挙げることができ、特に芳香族テトラカルボン酸、脂肪族テトラカルボン酸、芳香族トリカルボン酸、マレイン酸あるいはフマル酸から選ばれた少なくとも一つであることが望ましい。これら多価カルボン酸は、酸無水物の状態で使用され、熱硬化性組成物の調製工程で加水分解あるいは部分エステル化を受けたものであっても良い。

【0011】これら多価カルボン酸は熱硬化性組成物成分として混合添加されても良いが、オルガノシルセスキオキサンオリゴマー合成における原料オルガノトリアルコキシシランの加水分解あるいは加水分解・縮合の触媒として使用されることが好ましく、このような使用方法を採用することは、塗布性や保存安定性の優れた熱硬化性組成物溶液を得るために有用である。

【0012】本発明においてC成分として使用される分子内に少なくとも1個以上の1級アミノ基あるいは2級アミノ基を有するケイ素化合物としては、下記一般式(2)で表わされるアミノアルキルアルコキシシラン、アミノアリールアルコキシシラン(両者をあわせて「アミ

trimethoxysilane, phenyl triethoxysilane, phenyl trimethoxysilane, trifluoromethyl methoxy silane, the trifluoroethyl trimethoxysilane, -methacrylic oxypropyl trimethoxysilane and -methacrylic oxypropyl triethoxysilane etc can be listed, but it is not something which is limited in these. In addition also it is possible to jointly use tetraalkoxysilane or di alkoxysilane like tetramethoxy silane, tetraethoxysilane, dimethyl diethoxy silane, dimethyl dimethoxy silane and biphenyl dimethoxy silane.

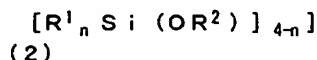
[0009] Here to jointly use methyl trialkoxysilane like phenyl trialkoxysilane and methyl triethoxysilane and the methyl trimethoxysilane like phenyl triethoxysilane and phenyl trimethoxysilane especially organo trialkoxysilane compound as part atleast, it is useful in order to obtain satisfactory thermosetting composition solution of the adhesiveness and storage stability, toughness of coating which at same time is acquired from this composition it can improve.

[0010] Regarding to this invention, you can use polybasic carboxylic acid of public knowledge widely as the ingredient B as polybasic carboxylic acid which is used, but, Concretely pyromellitic acid and 3,3',4,4' - benzophenone tetracarboxylic acid, 3,3', the 4,4' - biphenyl tetracarboxylic acid, 3,3' and 4,4' di phenyl ether tetracarboxylic acid, it can list the 1,2,3,4 - cyclobutane tetracarboxylic acid, 1,2,3,4 - butane tetracarboxylic acid, trimellitic acid, fumaric acid, maleic acid, or these mixture etc, the especially aromatic tetracarboxylic acid, it is desirable to be at least one which is chosen from aliphatic tetracarboxylic acid, aromatic tricarboxylic acid, maleic acid or fumaric acid. These polybasic carboxylic acid are used with state of acid anhydride, are good being something which receives hydrolysis or partial esterification with preparation step of the thermosetting composition.

[0011] These polybasic carboxylic acid are good being mixed being added as thermosetting composition component, but, as the hydrolysis of starting material organo trialkoxysilane in organosilsesquioxane oligomer synthesis or catalyst of hydrolysis \* condensation to be desirable, to adopt this kind of method of use to be used it is useful in order to obtain thermosetting composition solution where coating property and storage stability are superior.

[0012] Regarding to this invention, amino alkyl alkoxysilane and amino aryl alkoxysilane which are displayed with below-mentioned General Formula (2) as ingredient C as silicon compound which possesses primary amino group or secondary amino group of at least one in intramolecular which is used, (

ノオルガノアルコキシシラン」という)、これらの加水分解物および/または加水分解縮合物が好ましく使用され、



(ただし、 $R^1$ は有機基を示し、それぞれ同一でも異なってもよく、少なくとも一つの有機基はアミノアルキル基、 $N$ -アルキル-アミノアルキル基、アミノアリール基または $N$ -アルキル-アミノアリール基であり、その他はアルキル基、アリール基、アリル基、フルオロアルキル基から選ばれる有機基である。 $R^2$ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素、アルキル基、アリール基、アリル基、フルオロアルキル基から選ばれる基である。また $n$ は1~3の整数である)。

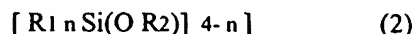
【0013】具体的には $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $N$ - $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $N$ - $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、2-アミノエチルアミノメチルトリメチルシラン、2-アミノエチルアミノメチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、2- (2-アミノエチルチオエチル) トリエトキシシラン等、あるいはこれらの加水分解物および/または加水分解縮合物が使用できるが、これらの化合物に限定されるものではない。

【0014】C成分の分子内に少なくとも1個以上の1級アミノ基あるいは2級アミノ基を有するケイ素化合物は、A成分のオルガノシルセスキオキサンオリゴマーとB成分の多価カルボン酸からなる溶液に添加混合して、好ましくは添加混合・反応せしめて熱硬化性組成物とするものである。分子内に少なくとも1個以上の1級アミノ基あるいは2級アミノ基を有するケイ素化合物の構造としてはオルガノシルセスキオキサンオリゴマー成分の一部との共縮合物となるものであることが好ましい。

【0015】分子内に少なくとも1個以上の1級アミノ基あるいは2級アミノ基を有するケイ素化合物の使用量としては該化合物のアミノ基が多価カルボン酸のカルボキシ基と当量、あるいは多価カルボン酸のカルボキシ基がオルソ位のごとく隣接する際には1/2当量であることが好ましい。

【0016】本発明の熱硬化性組成物の製造方法としては、特に限定されるものではないが好ましくは、有機溶剤中で多価カルボン酸を触媒としてオルガノトリアルコキシシラン類を加水分解あるいは加水分解・縮合させた

both together " amino organoalkoxysilane " with you call), these hydrolysate and/or hydrolyzate/condensate are desirably used,



(However,  $R^1$  shows organic group, respective identical or different, the organic group of at least one amino alkyl group and  $N$ -alkyl- amino alkyl group, is amino aryl group or  $N$ -alkyl- amino aryl group, other things are organic group which is chosen from the alkyl group, aryl group, allyl group and fluoroalkyl group.  $R^2$  identical or different and respective hydrogen, is group which is chosen from alkyl group, aryl group, allyl group and fluoroalkyl group. In addition  $n$  is integer of 1 to 3. ) .

[0013] Concretely - aminopropyl triethoxysilane, - aminopropyl methyl diethoxy silane,  $N$ - (aminoethyl) - aminopropyl methyl dimethoxy silane,  $N$ - (aminoethyl) - aminopropyl trimethoxysilane, - aminopropyl trimethoxysilane, the - aminopropyl methyl dimethoxy silane, 2 - aminoethyl aminomethyl trimethyl silane, 2 - aminoethyl aminomethyl trimethoxysilane, 3 - aminopropyl dimethyl ethoxy silane and 2 - (2 - aminoethyl thio ethyl) triethoxysilane etc, or you can use these hydrolysate and/or hydrolyzate/condensate, but it is not something which is limited in these compound.

[0014] Silicon compound which possesses primary amino group or secondary amino group of at least one in the intramolecular of ingredient C, adding and mixing doing in organosilsequioxane oligomer of ingredient A and the solution which consists of polybasic carboxylic acid of ingredient B, preferably adding and mixing \* reacting, is something which it makes thermosetting composition. It is desirable to be something which becomes co-condensate of portion of the organosilsequioxane oligomer component as construction of silicon compound which possesses primary amino group or these secondary amino group of at least one in intramolecular.

[0015] As though amino group of said compound carboxyl of carboxyl and equivalent or polybasic carboxylic acid of polybasic carboxylic acid is ortho position, as usage of silicon compound which possesses primary amino group or secondary amino group of at least one in intramolecular the case where it is adjacent it is desirable to be a 1/2 equivalent.

[0016] As manufacturing method of thermosetting composition of this invention, is not something which especially is limited, but organo trialkoxysilane after hydrolysis or hydrolysis \* condensing, the adding and mixing or adding and mixing \*



後、アミノオルガノアルコキシシランを添加・混合、あるいは添加・混合・加熱反応せしめて得られるものである。ここでアミノオルガノアルコキシシランの添加時期としてはオルガノトリアルコキシシラン類の加水分解前、加水分解中、加水分解・縮合中であっても良く、いずれの方法においても本発明の熱硬化性組成物が得られるものである。

【0017】オルガノトリアルコキシシラン化合物の加水分解・縮合条件としては多価カルボン酸あるいは多価カルボン酸無水物の加水分解物の存在下に、必要量の水を加えて0～130℃の条件で攪拌してやることにより容易に行なうことができる。加水分解に使用する水の量は原料成分のオルガノトリアルコキシシランおよびオルガノアミノアルコキシシランのアルコキシ基に対して1/2当量以上であることが好ましいが、特に使用量を限定するものではなく、1/2当量よりも少量の水が使用された場合はアルコキシ基の残存するポリオルガノシロキサンが得られるものである。また必要に応じて生成したアルコールあるいは水を常圧あるいは減圧下で留せしめても良い。

【0018】このような手法で得られた熱硬化性組成物の構造としては側鎖あるいは末端にアミノ基を有するシロキサンオリゴマーとオルガノシルセスキオキシサンオリゴマーの混合物および／またはこれらの共縮合物と多価カルボン酸の塩構造を有するものであるが、このような構造に限定されるものではない。

【0019】本発明の熱硬化性組成物の好ましい構成としてはアルキルトリアルコキシシランあるいはアリールトリアルコキシシランのごときオルガノトリアルコキシシラン、多価カルボン酸ないしその無水物および分子内に1個以上の第1級アミノ基ないし第2級アミノ基と1個以上のアルコキシ基を有するケイ素化合物を有機溶剤中で加水分解・縮合して得られる組成物である。

【0020】本発明の熱硬化性組成物の調製に使用される有機溶剤は特に限定されるものではないが、塗布性の良好なコーティング用組成物を得るために好ましく使用される溶剤主成分としては分子内に少なくとも一個の水酸基と少なくとも一個のエーテル結合を有する沸点100～300℃の液体が挙げられる。このような有機溶剤成分としては、例えば3-メチル-3-メトキシブタノール、プロピレングリコール-モノメチルエーテル、ジプロピレングリコール-モノメチルエーテル、トリプロピレングリコール-モノメチルエーテル、プロピレングリコール-モノ-3級-ブチルエーテル、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、

heated reaction doing amino organoalkoxysilane, it is something which is acquired in preferably and organic solvent with polybasic carboxylic acid as catalyst. Before hydrolysis of organo trialkoxysilane, in hydrolysis and during hydrolysis \*condensing it is good here as addition time of amino organoalkoxysilane, it is something where thermosetting composition of this invention is acquired regarding any method

[0017] Under existing of hydrolysate of polybasic carboxylic acid or polybasic carboxylic acid anhydride, it is possible as hydrolysis \* condensing condition of organo trialkoxysilane compound to do easily, by agitating with condition of the 0 to 130 °C including water of necessary amount. As for quantity of water which is used for hydrolysis, it is desirable to be a 1/2 equivalent or more vis-a-vis organo trialkoxysilane of starting material component and alkoxy group of organo amino alkoxy silane, but it is not something which limits especially amount used, when water of little quantity is used in comparison with 1/2 equivalent, it is something where polyorganosiloxane where alkoxy group remains is acquired. In addition according to need it is good removing alcohol or water which is formed under ambient pressure or vacuum.

[0018] They are these co-condensate of blend and/or of siloxane oligomer and organosilsesquioxane oligomer which possess amino group in side chain or end as construction of thermosetting composition which is acquired with this kind of technique and something which possesses salt construction of polybasic carboxylic acid, but it is not something which is limited in this kind of construction.

[0019] Alkyl trialkoxysilane or aryl trialkoxysilane or other organo trialkoxysilane and polybasic carboxylic acid or hydrolysis \* condensing silicon compound which possesses alkoxy group of primary amino group or secondary amino group and one or more of the one or more in anhydride and intramolecular in organic solvent as constitution where thermosetting composition of this invention is desirable, it is a composition which is acquired.

[0020] Organic solvent which is used for manufacturing thermosetting composition of this invention is not something which especially is limited. At least one hydroxy group you can list to intramolecular liquid of boiling point 100 to 300 °C which at least possesses one ether bond as solvent main component which is desirably used in order to obtain composition for satisfactory coating of the coating property. As this kind of organic solvent component, for example 3-methyl-3-methoxy butanol, propylene glycol-mono methyl ether, the dipropylene glycol-mono methyl ether, tripropylene glycol-mono methyl ether, propylene glycol-mono tertiary-butyl ether, you can list the ethyl cellosolve, butyl

エチルカルビトール等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また特に本発明の熱硬化性組成物の調製においてはN-メチルピロリドン、γブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド等の極性溶剤を併用しても良い。

【0021】本発明の熱硬化性組成物の塗布性をさらに改良するために公知の界面活性剤、その他の添加剤を使用することができる。

【0022】本発明の熱硬化性組成物は塗布性、保存安定性に優れ、基板塗布後、通常、加熱により硬化するものであり、硬化膜は耐熱性、透明性を兼ね備え、接着性、靱性に優れ、さらには電気的性質も良好なので、液晶表示素子に用いられる透明基板やカラーフィルタの保護膜形成用材料として有用であるが、半導体固体素子の絶縁膜、パッシベーション膜、バッファ膜、半導体集積回路または多層プリント配線板の層間絶縁膜、光導波路形成用材料、位相シフター用材料、さらには各種電子部品の保護膜としても用いることができる。

【0023】例えば、カラーフィルタの保護膜として用いる場合には、ガラスなどの透明基板の上の着色層および必要に応じて該着色層の隙間に設けられた遮光層の上に、本発明の熱硬化性組成物を塗布、硬化させて透明保護膜とする。

【0024】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0025】実施例1

メチルトリメトキシシラン40.8g(0.3モル)、フェニルトリメトキシシラン59.4g(0.3モル)、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物4.83g(0.015モル)を3-メチル-3-メトキシブタノール200gに溶解し、30℃で撹拌しながら、34.2gの蒸留水を加え、1時間加熱撹拌し、加水分解・縮合を行なった。

【0026】この溶液を、徐々に加熱、撹拌下に昇温して2時間後にバス温135℃として2時間、加熱撹拌し、生成したアルコールと水61.5gを留去させ、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸を含むオルガノシルセスキオキサオリゴマー溶液とした。この溶液を80℃まで冷却して、γ-アミノプロピ

cellosolve, methyl carbitol and ethyl carbitol etc, but it is not something which is limited in these. In addition it is good jointly using N-methyl-pyrrolidone, butyrolactone and the N,N-dimethylacetamide or other polar solvent at time of manufacturing thermosetting composition of especially this invention.

[0021] In order furthermore to improve coating property of the thermosetting composition of this invention the publicly known surfactant and other additive can be used.

[0022] As for thermosetting composition of this invention painting property, In storage stability to be superior, Rear of substrate application, usually, Being something which is hardened with heating to be, cured film to hold heat resistance and transparency, to be superior in adhesiveness and toughness, because furthermore also electrical property is satisfactory, it is useful as material for protective film formation of transparent substrate and color filter which are used for liquid crystal display element, but insulating film of semiconductor solid element, passivation film, the buffer membrane, semiconductor integrated circuit or multilayer printed circuit board interlayer insulating film, optical waveguide forming material and phase shifter material, furthermore as protective film of various electronic component you can use.

[0023] When it uses, as protective film of for example color filter in colored layer on glass or other transparent substrate and on light-blocking layer which is provided in gap of according to need said colored layer, applying and hardening thermosetting composition of this invention it makes transparent protective film.

[0024]

[Working Example(s)] Next, this invention furthermore is explained in detail with Working Example.

[0025] Working Example 1

While methyl trimethoxysilane 40.8g(0.3 mole), phenyl trimethoxysilane 59.4g(0.3 mole) and 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic acid dianhydride 4.83g(0.015 mole) in 3-methyl-3-methoxy butanol 200g, agitating with 30 °C, 1 hour heat and stir it did including distilled water of 34.2g, condensed hydrolysis \*.

[0026] Temperature rise doing this solution, gradually under heating and agitating, the 2 hours and heating and stirring it did after 2 hours as bath temperature 135 °C, removing the alcohol and water 61.5g which is formed, 3,3', it made organosilsesquioxane oligomer solution which contains the 4,4' benzophenone tetracarboxylic acid. Cooling this solution to 80

ルメチルジエトキシシラン 5.76 g (0.03 モル) と 3-メチル-3-メトキシブタノール 57.3 g の混合液を添加して、同温度で 2 時間加熱、攪拌し、室温に冷却し、有機構造変性のオルガノシルセスキオキサンオリゴマー溶液を得た。このように得られた溶液の固形分濃度を 300 °C、30 分加熱の溶剤除去法で測定すると 21.5 重量%であり、粘度は 21 センチポイズ (25 °C) であった。

【0027】この有機構造変性のオルガノシルセスキオキサンオリゴマー溶液を、孔径 0.2 μm のフィルターで濾過しコーティング塗液を調製した。この塗液を 1 mm 厚みの無アルカリガラス板上にスピンコートで塗布し、100 °C 熱風乾燥機中で 5 分間プレキュアした後 290 °C で 1 時間のキュアを行ない、5 μm の塗膜を形成させた。この塗膜は塗布ムラや欠点がなく、400~800 nm の可視領域で 98% 以上の光透過性を示し、鉛筆引っ掻き硬度は 3H を示した。ガラス板への接着性をテープ剥離によるゴバン目試験 (JIS K-5400) で評価したが、剥離は全く見られなかった。これらの特性は 220 °C のギヤオープン中で 200 時間加熱処理しても低下することがなく、また 120 °C、2 気圧、100% RH、96 時間の湿熱処理を行なっても低下しなかった。

【0028】さらにこのガラス板上塗膜に液晶セル封止用エポキシ樹脂を 1 mm 幅 8 μm 厚みに塗布・キュアさせて剥離力を測定したところ、2 Kg/cm 以上の実用強度を示し、この接着性は 120 °C、2 気圧、100% RH、24 時間の湿熱処理を行なっても低下しなかった。

【0029】また、このコーティング塗液を室温 (25 °C) で 30 日間放置した後、同様の塗布と評価を行い、同様特性の塗膜が得られることを確認した。

【0030】また 1 mm 厚みの無アルカリガラス板の代わりに、該ガラス板上に蒸着クロムのブラックマトリックスとポリイミドをバインダー成分とする顔料分散タイプの RGB 画素を形成させたカラーフィルターを使用し、このカラーフィルター上に同様の塗布とプレキュア・キュアを行なったところ、その特性は無アルカリガラス板上被膜とほぼ同様であった。

#### 【0031】比較実施例 1

実施例 1 において 4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸 2 無水物 4.83 g (0.015 モル) を使用しないで、同様の実験を行なったが、得られた溶液はゲル状物を含有し、孔径 0.2 μm のフィルターでの濾過がで

°C, adding mixed solution of - aminopropyl methyl diethoxy silane 5.76g(0.03 mole) and the 3 - methyl - 3 - methoxy butanol 57.3g, with same temperature 2 hours it heated, agitated, cooled in the room temperature, acquired organic construction modified organosilsesquioxane oligomer solution. This way when solid component concentration of solution which is acquired is measured with solvent removal method of 300 °C and 30 min heating it was a 21.5 weight%, the viscosity was 21 centipoise (25 °C).

[0027] This organic construction modified organosilsesquioxane oligomer solution, was filtered with filter of hole diameter 0.2 μm and coating liquid was manufactured. This coating liquid on nonalkaline glass sheet of 1 mm thickness was applied with spin coater, in the 100 °C hot air dryer 5 min precure after doing, cure of 1 hour was done with the 290 °C and coating of 1 μm was formed. This coating was not a coating unevenness and a deficiency, showed optical transparency of 98 % or higher with visible region of 400 to 800 nm, pencil scratch hardness showed 3H. adhesiveness to glass sheet was appraised with crosshatching test (JIS K - 5400) due to the tape peeling, but exfoliation was not completely seen. As for these characteristic 200 hour heat treatment doing in gear oven of 220 °C, there was not a thing which decreases, in addition doing moist heat treatment of the 120 °C, 2 atmosphere, 100 %RH and 96 hours, it did not decrease.

[0028] Furthermore in this glass sheet topcoat application \* cure doing epoxy resin for liquid crystal cell seal in 1 mm width 8 μm thick, when it measured peeling force, it showed the practical strength above 2 Kg/cm, as for this adhesiveness doing moist heat treatment of 120 °C, the 2 atmosphere, 100 %RH and 24 hours, it did not decrease.

[0029] In addition, this coating liquid after between 30 days leaving with the room temperature (25 °C), similar it applied, and it appraised, it verified that the coating of similar characteristic is acquired.

[0030] In addition using color filter which formed black matrix of vapor deposition chromium and the RGB pixel of pigment dispersion type which designates polyimide as binder component on the said glass sheet in place of nonalkaline glass sheet of 1 mm thickness, when similar it applied on this color filter and precure \* cure, characteristic was almost similar to coating on the nonalkaline glass sheet.

#### [0031] Comparative Working Example 1

Without using 4,4' - benzophenone tetracarboxylic acid dianhydride 4.83g(0.015 mole) in Working Example 1, it experimented in the same way, but solution which it acquires contained the gelled product, it could not filter with filter of

きなかった。またこの有機構造変性のオルガノシルセスキオキサンオリゴマー溶液を室温で1週間放置しておいたところゲル化固体化していた。

#### 【0032】比較実施例2

実施例1においてγ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン5.76g(0.03モル)を使用しないで、同様の実験を行なった。得られた溶液を使用して無アルカリガラス基板上で同様の塗布と評価を行なったところ、120℃、2気圧、100%RH、24時間の湿熱処理後のゴバン目試験(JIS K-5400)で100%の塗膜剥離が生じた。

#### 【0033】実施例2

メチルトリメトキシシラン136g(1.0モル)、フェニルトリメトキシシラン198g(1.0モル)、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物32.2g(0.1モル)をγ-ブチロラクトン140g、3-メチル-3-メトキシブタノール421gに溶解し、30℃で撹拌しながら、118gの蒸留水を加え、1時間加熱撹拌し、加水分解・縮合を行なった。

【0034】この溶液を、徐々に加熱、撹拌下に昇温して2時間後にバス温135℃として2時間、加熱撹拌し、生成したアルコールと水215gを留去させ、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸を含有するオルガノシルセスキオキサンオリゴマー溶液とした。この溶液を80℃まで冷却して、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン38.3g(0.2モル)をγ-ブチロラクトン133g、3-メチル-3-メトキシブタノール355gの混合液を添加して、同温度で2時間加熱、撹拌し、室温に冷却した後、3-メチル-3-メトキシブタノール60gで希釈して、有機構造変性のオルガノシルセスキオキサンオリゴマー溶液を得た。このように得られた溶液の固形分濃度を300℃、30分加熱の溶剤除去法で測定すると19.1重量%であり、粘度は18センチポイズ(25℃)であった。

【0035】この有機構造変性のオルガノシルセスキオキサンオリゴマー溶液を、孔径0.2μmのフィルターで濾過しコーティング塗液を調製した。この塗液を1mm厚みの無アルカリガラス板上にスピンコータで塗布し、100℃熱風乾燥機中で5分間プレキュアした後290℃で1時間のキュアを行ない1.5μmの塗膜を形成させた。この塗膜は欠点がなく良好な平坦性(±0.05μm以下)を有し、400~800nmの可視領域で97%以上の光透過性を示し、鉛筆引っ掻き硬度は3Hを示した。ガラス板への接着性をテープ剥離によるゴバン目試験(JISK-5400)で評価したが、剥離は全

hole diameter 0.2. In addition this organic construction modified organosilsesquioxane oligomer solution with room temperature 1 week when it leaves the gelation solidification it had done.

#### [0032] Comparative Working Example 2

Without using γ-aminopropyl methyl diethoxy silane 5.76g(0.03 mole) in Working Example 1, it experimented in same way. using solution which is acquired, when similar it applied nonalkaline glass substrate and it appraised, paint peeling of 100% occurred with the crosshatching test (JIS K-5400) after moist heat treatment of 120 °C, 2 atmosphere, 100 %RH and 24 hours.

#### [0033] Working Example 2

While methyl trimethoxysilane 136g(1.0 mole), phenyl trimethoxysilane 198g(1.0 mole) and 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic acid dianhydride 32.2g(0.1 mole) in γ-butyrolactone 140g and 3-methyl-3-methoxy butanol 421g, agitating with 30 °C, the 1 hour heat and stir it did including distilled water of 118g, condensed hydrolysis \*.

[0034] Temperature rise doing this solution, gradually under heating and agitating, the 2 hours and heating and stirring it did after 2 hours as bath temperature 135 °C, removing the alcohol and water 215g which is formed, 3,3', it made organosilsesquioxane oligomer solution which contains the 4,4'-benzophenone tetracarboxylic acid. Cooling this solution to 80 °C, γ-aminopropyl methyl diethoxy silane 38.3g(0.2 mole) adding mixed solution of the γ-butyrolactone 133g and 3-methyl-3-methoxy butanol 355g, with same temperature 2 hours it heated, agitated, after cooling in room temperature, diluting with 3-methyl-3-methoxy butanol 60g, it acquired organic construction modified organosilsesquioxane oligomer solution. This way when solid component concentration of solution which is acquired is measured with solvent removal method of 300 °C and 30 min heating it was a 19.1 wt%, the viscosity was 18 centipoise (25 °C).

[0035] This organic construction modified organosilsesquioxane oligomer solution, was filtered with filter of hole diameter 0.2 μm and coating liquid was manufactured. This coating liquid on nonalkaline glass sheet of 1 mm thickness was applied with spin coater, in the 100 °C hot air dryer 5 min precure after doing, cure of 1 hour was done with the 290 °C and coating of 1.5 μm was formed. This coating was not a deficiency and possessed satisfactory flatness (+/- 0.05 μm or less), showed optical transparency of 97 % or higher with visible region of 400 to 800 nm, pencil scratch hardness showed 3H. adhesiveness to glass sheet was appraised with crosshatching

く見られなかった。これらの特性は220℃のギヤオープン中で200時間加熱処理しても低下することがなく、また120℃、2気圧、100%RH、96時間の湿熱処理を行なっても低下しなかった。

【0036】さらにこのガラス板上塗膜に液晶セル封止用エポキシ樹脂を1mm幅8μm厚みに塗布・キュアさせて剥離力を測定したところ、2Kg/cm以上の実用強度を示し、この接着性は120℃、2気圧、100%RH、24時間の湿熱処理を行なっても低下しなかった。

【0037】また、このコーティング塗液を室温(25℃)で30日間放置した後、同様の塗布と評価を行い、同様特性の塗膜が得られることを確認した。

【0038】また1mm厚みの無アルカリガラス板の代わりに、該ガラス板上に蒸着クロムのブラックマトリックスとポリイミドをバインダー成分とする顔料分散タイプのRGB画素を形成させたカラーフィルターを使用し、このカラーフィルター上に同様の塗布とプレキュア・キュアを行なった。当初ブラックマトリックスと画素の段差は1.5μmであったが該コーティング膜形成後の段差は0.3μmとなった。その他の特性は無アルカリガラス板上被膜とほぼ同様であった。

#### 【0039】実施例3

実施例2において4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物32.2g(0.1モル)の代わりにトリメリット酸20.0g(0.1モル)を使用して、ほぼ同様の結果を得た。

#### 【0040】実施例4

実施例2において4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物32.2g(0.1モル)の代わりに無水マレイン酸9.8g(0.1モル)を使用して、ほぼ同様の結果を得た。

#### 【0041】実施例5

実施例2においてγ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン38.3g(0.2モル)の代わりにN-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン46.9g(0.2モル)を使用して、ほぼ同様の結果を得た。

test (JIS K - 5400) due to the tape peeling, but exfoliation was not completely seen. As for these characteristic 200 hour heat treatment doing in gear oven of 220 °C, there was not a thing which decreases, in addition doing moist heat treatment of the 120 °C, 2 atmosphere, 100 %RH and 96 hours, it did not decrease.

[0036] Furthermore in this glass sheet topcoat application \* cure doing epoxy resin for liquid crystal cell seal in 1 mm width 8 mm thick, when it measured peeling force, it showed the practical strength above 2 Kg/cm, as for this adhesiveness doing moist heat treatment of 120 °C, the 2 atmosphere, 100 %RH and 24 hours, it did not decrease.

[0037] In addition, this coating coating liquid after between 30 days leaving with the room temperature (25 °C), similar it applied, and it appraised, it verified that the coating of similar characteristic is acquired.

[0038] In addition using color filter which formed black matrix of vapor deposition chromium and the RGB pixel of pigment dispersion type which designates polyimide as binder component on the said glass sheet in place of nonalkaline glass sheet of 1 mm thickness, similar it applied on this color filter and precure \* cure. step of start black matrix and pixel was 1.5 μm, but step after said coating film formation became 0.3 μm. Other characteristic were almost similar to coating on nonalkaline glass sheet.

#### [0039] Working Example 3

Using trimellitic acid 20.0g(0.1 mole) in place of 4,4' - benzophenone tetracarboxylic acid dianhydride 32.2g(0.1 mole) in Working Example 2, it acquired almost similar result.

#### [0040] Working Example 4

Using maleic anhydride 9.8g(0.1 mole) in place of 4,4' - benzophenone tetracarboxylic acid dianhydride 32.2g(0.1 mole) in Working Example 2, it acquired almost similar result.

#### [0041] Working Example 5

Using N - (aminoethyl) - aminopropyl methyl diethoxy silane 46.9g(0.2 mole) in place of γ - aminopropyl methyl diethoxy silane 38.3g(0.2 mole) in Working Example 2, it acquired almost similar result.